

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-226534  
(43)Date of publication of application : 07.10.1991

(51)Int.Cl.

C22C 1/08  
B22F 5/00

(21)Application number : 02-020334

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 30.01.1990

(72)Inventor : NAKADA YOSHIKAZU  
KUBO TOSHIHIKO

### (54) METALLIC POROUS BODY AND ITS MANUFACTURE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily manufacture a metallic porous body of high quality by uniformly sticking metallic superfine powder having specified average grain size on the surface of metallic powder having specified average grain size, forming it into a paste shape and executing loose sintering.

**CONSTITUTION:** Metallic powder having 1 to 50 $\mu$ m average grain size and metallic superfine powder having  $\leq 0.1\mu$ m average grain size are charged to acetone, are violently stirred while ultrasonic waves are applied, are then uniformly dispersed, are mixed till acetone volatilizes and they are formed into a paste shape and are kneaded by a triple roller mill. When acetone perfectly volatilizes and paste contg. composite powder in which the metallic superfine powder is uniformly stuck on the surface of the metallic powder is obtd., the paste is compacted into a prescribed shape and is then dried and sintered. Furthermore, the sintering is executed in the atmosphere of an inert gas in the range from the temp. at which the ultrafine powder is sintered to form a neck or above to the one at which the metallic powder starts to sinter or below. In this way, the metallic porous body of high quality having high mechanical strength can be obtd. by low temp. sintering and is useful for filters, catalysts or the like.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-226534

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 22 C 1/08  
B 22 F 5/00

識別記号

1 0 1 F  
A

庁内整理番号

7727-4K  
7511-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)10月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 金属多孔質体とその製造方法

⑮ 特 願 平2-20334

⑯ 出 願 平2(1990)1月30日

⑰ 発 明 者 中 田 好 和 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑱ 発 明 者 久 保 敏 彦 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

⑲ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

金属多孔質体とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 平均粒径1～50 $\mu$ mの金属粉末の表面上に平均粒径0.1 $\mu$ m以下の金属超微粉を付着させた複合粉末の焼結体より成ることを特徴とする金属多孔質体。
- (2) 平均粒径1～50 $\mu$ mの金属粉末の表面上に平均粒径0.1 $\mu$ m以下の金属超微粉を均一に付着させて得た複合粉末をペースト化してからルーシングリングすることを特徴とする金属多孔質体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、低温で焼結が可能であり、かつ、機械的強度が大きく、例えば触媒、その担体、あるいはフィルターなどとして利用できる金属多孔質体とその製造方法に関する。

(従来の技術)

金属多孔質体は文字どおり多くの孔を有してい

るため、孔を持たない通常の金属に比べて通気性、比表面積、毛細管現象、および吸収性にすぐれ、それを利用した多くのすぐれた特性と各種機能を持っている。今日、下記にまとめて示すように金属多孔質体は広範な分野で利用されている。

## ① 通気性を利用するもの:

フィルター、エアベアリング、エアロゾル、ガスの混合・分離、粉粒体輸送基板、通気性金型

## ② 高比表面積を利用するもの:

触媒、触媒担体、電池電極材、熱交換器エレメント、熱絶縁材

## ③ 毛細管現象を利用するもの:

含油軸受

## ④ 吸収性を利用するもの:

消音材、緩衝材、電磁波シールド

このように広範囲に利用されている金属多孔質体は、主に粉末冶金の応用技術によって製造された焼結体から構成されており、金属質であることから、プラスチックあるいはその他の材質のものと比較して過酷な条件下でも使用でき、また焼結

体であることから、三次元構成の気孔が存在するなどその優れた特性からますますその利用範囲が拡大しているのが現状である。しかも、原料粉の形状により気孔の形状を変え、さらに、粉末の充填あるいは圧縮の状態それに焼結の程度や造孔材の使用などによって多孔率をかなり広範囲にわたって変えることができるのも有利な点である。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、金属多孔質体を微細孔用フィルターや有害ガスの浄化触媒に用いる場合には、圧力損失が小さく、孔径が微細かつ均一に制御され、十分な機械的強度を有していることが要求される。

この点すでに当業者にはよく知られているように、機械的強度の向上には、比較的粒径の大きな金属粉末を強い圧力を掛けて成形し、さらに、圧力を掛けながら高温で焼結すればよい。しかし、この手法では原料金属粉末の造粒が起りやすいため孔径制御が難しく、さらに、連通気孔が得られにくいことため圧力損失が大きいという問題が生じる。金属多孔質体の製造には適しない。

金属粉末を用いる工業的利用では18%が目安とされている。

しかし、金属多孔質体の孔を微細にするには原料金属粉末の粒子径そのものを微小化しなければならず、このため、焼結による粒子間のネック成長の抑制が難しく孔径精度が悪いものとなる。

以上のように、従来法では、十分な機械的強度があり、圧力損失が低く、かつ微細孔を持つ金属多孔質体は作製できないという問題を有している。それぞれが相反する性質であるため、それらを同時に満足する焼結体は製造できないと考えられていた。

すなわち、高品位の金属多孔質体を作製するには粒子間のネック成長を抑制しなければならない。一方、粒子間のネック成長が進行するほど、金属多孔質体の機械的強度は増すが、反面、孔径の制御は難しくなり、圧力損失も大きくなる。さらに、金属粉末にネック成長を起こさせるには約1000℃以上まで加熱して焼結しなければならない、ネック成長そのものの制御も決して容易ではない。

一方、孔径を精度よく制御しつつ圧力損失の増大を防ぐには、原料金属粉末が当初の粒径を保つ、いわゆるルースシンタリングという手法が採用される。このルースシンタリングとは前記原料金属粉末が造粒したり、あるいは潰れたりしないように、また、焼結による粒子間の結合を最小にする(粒子間のネック成長の進行をできるだけ抑える)ために該金属粉末の成形に関しては該金属粉末に圧力を掛けずにバインダ等によってペースト化することにより成形を行い、また、焼結も低い温度で短時間内に終了させる方法である。この手法では、ペースト化することにより厚膜状の金属多孔質体を任意の形状で作製することが可能であり、圧力損失を下げるができる。

しかし、その反面、機械的強度が極めて弱いという問題が生じる。

さらに、孔径を精度よく制御するには原料金属粉末の形状は球状であることが望ましく、理論的孔径は原料金属粉末の粒子径の15.5～41.4%の範囲、実際には16.3～20%の範囲であり、通常の

本発明の目的は、叙上の従来技術の問題点を解決すべく、十分な機械的強度があり、圧力損失が低く、微細孔を持つ高品位の金属多孔質体およびその製造方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

ここに、本発明者らは、低温における焼結で粒子間のネック成長が起り、しかもそのネック成長が制御可能である粉末混合体を出発原料とする金属多孔質体によって上述の目的が効果的に達成されることを知り、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、平均粒径1～50 $\mu$ mの金属粉末の表面上に平均粒径0.1 $\mu$ m以下の金属超微粉を付着させた複合粉末の焼結体より成ることを特徴とする金属多孔質体である。

別の面からは、本発明は、平均粒径1～50 $\mu$ mの金属粉末の表面上に平均粒径0.1 $\mu$ m以下の金属超微粉を均一に付着させ、つまりまぶして得た複合粉末をペースト化してルースシンタリングすることとを特徴とする金属多孔質体の製造方法である。

このように、本発明によれば、緻密性の強い金

属の超微粉を湿式混合法により原料金属粉末の表面上に可及的均一に付着させることにより、該原料金属粉末の表面を低温焼結が可能になるよう改質し、一方、上記の金属超微粉の添加量を変えることにより粒子間のネック成長を制御することで、十分な機械的強度を持ち、圧力損失が低い微細金属多孔質体が作製される。

本発明にかかる金属多孔質体をフィルターとして利用する場合、上述のようにして得た複合粉末を含むペーストをセラミック等の補助基板等に塗布し乾燥・焼結後前記補助基板より剥離すればよい。

また、本発明にかかる金属多孔質体を触媒あるいはその担体として利用する場合、上述のようにして得た複合粉末を含むペーストを、予め用意したハニカム構造体、パイプ、金属網状体等に塗布し、乾燥後焼結させればよい。

#### (作用)

本発明の構成と作用を説明する。

金属超微粉の低温焼結特性は一般に広く知られ

クを成形する温度( $T_1$ )とミクロンオーダーの金属粉末単体が焼結を開始する温度( $T_2$ )の間に設定すれば(すなわち $T_1 < T_2 < T_3$ )、金属粉末粒子表面上の超微粉のみが焼結を起こしネック部を形成する。

さらにネック部の幅は超微粉の添加量によって制御できる。当然のことながら、超微粉の添加量が多いとネック幅は太く、超微粉の添加量が少ないとネック幅は細くなる。

かくして、本発明によれば、低温における焼結で粒子間のネック部が完全に制御された高品位の金属多孔質体が得られる。

原料粉末となる金属粉末の平均粒径を $1 \sim 50 \mu\text{m}$ とするのは焼結体に十分な強度を付与するためである。 $1 \mu\text{m}$ 未満では凝集性が強く、十分な強度が実現されず、一方 $50 \mu\text{m}$ 超と大形粒子となると低温焼結による超微粉のネック成長部が多孔質体構造を維持するに十分でなくなる。

また、超微粉の平均粒径を $0.1 \mu\text{m}$ 以下としたのは、それより大きな粒子であると凝集性が十分

であり、本発明はこれを巧みに利用するものである。

例えば、平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ の鉄超微粉のペレット状成形体は、ミクロンオーダーの粉末の成形体に比べて $200^\circ\text{C}$ 以上低い $300 \sim 400^\circ\text{C}$ で体積減少が始まる。したがって、この低温焼結特性を持つ金属超微粉をミクロンオーダーの金属粉末の表面に被覆させると、得られた複合粉末は低温で焼結しネック成長を起こす。ここで、低温で焼結を起こすのは金属超微粉表面上の金属超微粉のみであり、母体のミクロンオーダーの金属粉末の焼結は起こらない。すなわち、この手法で作製した金属多孔質体においてはネック部を形成しているのは金属超微粉のみであり、ミクロンオーダーの金属粉末はネック成長に寄与していない。したがって、超微粉が金属粉末粒子間に形成されたネックとなり金属超微粉がネットワーク状に結ばれ多孔質体を作るのである。

このため、この超微粉を被覆した複合粉末を焼結させる温度( $T_s$ )を、超微粉が焼結を起こしネッ

でなく、満足するネック成長が期待できない。

これらの原料粉末および超微粉の種類はおおよび組み合わせは特に制限ないが、例えば金属フィルターに用いる場合には、金、銀、白金、銅、ニッケル、鉄、青銅、黄銅、ステンレス鋼、モネルメタル、インコネルなどである。

その他、触媒、その担体の場合には銀、ニッケル、白金の組み合わせも考えられる。

また、原料粉末および超微粉としては同一種類の金属を使用するが、場合によっては異質の金属を使用してもよい。

このようにして用意した超微粉および原料粉末は、次いで混合するが、そのとき凝集性の強い金属超微粉を金属粉末の表面に可及的均一にかつ超微粉が変形することなく付着させることが最も重要である。

乾式の粉末混合法においては単純な流動による混合あるいは機械的なせん断力による混合では金属超微粉の凝集状態の分散は不可能である。一方、微粉表面に超微粉を高速度気流により衝突させる方

法もあるが、しかし、この方法では、超微粉は強制的に粉末粒子表面に結合されるため、超微粉はつぶされて変形してしまう。すなわち、粉末の表面上には、超微粉の曲率半径の大きな突起物が多数形成されるのみである。しかし、このようにして得られた複合粉末には低温焼結特性が現れなかった。この原因は、超微粉のもつ低温焼結特性はその微小な曲率半径によるものであるが、この複合粉末の表面上の突起物の曲率半径は当初の曲率半径より大きくなっているためである。さらに、この複合粉末中には酸素等の不純物の濃度も増加していた。

そこで、本発明者らは湿式混合を行い超微粉による原料粉末の被覆を試みた。分散媒としては揮発性の高いアセトンを用いた。まず、アセトン中に原料粉末および超微粉を投入し、超音波を掛けながら激しく攪拌した。この操作によりアセトン中に原料粉末と超微粉とが均一に分散し、超微粉の凝集状態は解体される。この混合操作はアセトンが揮発（蒸発）して、アセトン・粉末・超微粉

の混合物がペースト状になるまで続ける。この混合物がペースト状になれば、次に、三本ローラーミルで混練する。最終的に、アセトンが完全に揮発すれば、原料粉末粒子表面上に超微粉が可及的均一に付着した複合粉末が得られる。このプロセスにおいては超微粉に加わる力はペースト混練時に加わるごく弱いせん断力のみであるため超微粉の変形・造粒は発生しない。すなわち、超微粉は原料粉末粒子の表面上に、そのファンデルワールス力により付着している。よってこの方法では理想的な超微粉被覆複合粉末が作製できる。

ここに、上記の原料粉末と超微粉との配合割合は、特に制限はないが、超微粉が可及的均一に原料粉末の粒子表面に付着するに必要かつ十分な量であればよく、例えば、原料粉末と超微粉との配合重量比は1～30、好ましくは3～15であれば十分である。

このようにして準備された複合粉末を含むペーストは次いで所定形状に成形してから、あるいはセラミック等の補助基板などに塗布し、または予

め別途用意されたハニカム構造体、パイプ、金属網状体等に慣用手段で塗布、乾燥し、焼結後そのままあるいは基板から剝離して製品とする。

なお、成形に当たっては超微粉の変形を可及的に抑えることが好ましく、そのような注意を払う必要があるが、成形手段それ自体は特に制限されない。

焼結は、従来法に従って行えばよく、本発明において特に制限されるものではない。例えば、不活性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気下で、すでに述べたように、上記ペーストの焼結温度を $T_s$ 、超微粉が焼結を起こしネックを成形する温度を $T_1$ 、原料粉末が焼結を開始する温度を $T_2$ とした場合、 $T_1 < T_s < T_2$ の範囲内の温度 $T_s$ で焼結すればよい。

本発明の好適態様によれば、上記焼結体の製造に際しては、湿式混合ペーストを約 $1/2T_m$  ( $T_m$ は融点 $K$ )の低温で焼結するのが好ましい。

具体的には、銅微細粉 $0.05\mu m$ 、銅原料粉末 $5\mu m$ の場合、焼結温度は、 $550\sim 700^\circ C$ である。

次に、本発明を実施例により、より詳細に説明

するがこれらの実施例は本発明の単なる例示として示すもので、それを何ら限定するものではない。

#### 実施例1

平均粒径 $5\mu m$ の球状整粒であるCu粉末 $9.5g$ と、平均粒径 $0.05\mu m$ のCu超微粉 $0.5g$ とを $15cc$ のアセトン中に投入し超音波振動を加えながら攪拌し、アセトンの揮発が進んで混合物がペースト状になったところで、三本ローラーミルで混練し、アセトンを完全に揮発させて超微粉被覆複合粉末を得た。この複合粉末 $10g$ を有機液体媒質(6重量%エチルセルロース-テルピネオール) $1.2g$ 中に分散させペースト化した。該ペーストを厚さ $1mm$ 、縦横それぞれ $25mm$ のセラミックス製素焼盤上に厚さ $1mm$ となるように塗布した。次に、 $120^\circ C$ で10分間乾燥させた後、窒素雰囲気中において $600^\circ C$ で12分間焼結させた。なお、有機液体媒質は $400^\circ C$ までにバーンアウトしている。冷却後焼結膜を素焼板から剝したところ孔径の約 $2\mu m$ の銅多孔質体を得られた。

機械的強度(引張強度)は、 $10kg/mm^2$ 、気孔率

は25%、また空気を100Nℓ/min流した場合の圧力損失は10gf/cm<sup>2</sup>であった。このような特性は、平均粒径5μmの球状整粒であるCu粉末単独の焼結体あるいは、平均粒径0.05μmのCu超微粉単独の焼結体の特性と比較して特に通気性の点において優れている。

このようにして得られた金属多孔質体は、特にフィルターとして有用であり、特に、Arガス中のO<sub>2</sub>量を10ppb以下にまで低減できた。

なお、第1図は、本例において原料粉末と超微粉との配合量を種々変更した場合の、得られた焼結体の性質の変化をグラフで示したものであり、これからも分かるように、本発明によれば、気孔率、気孔寸法、等について大きく変更が可能であることが分かる。

#### 実施例2

平均粒径5μmの球状整粒のCu粉末9gと平均粒径0.05μmのCu超微粉1gとを実施例1と同様にアセトンによる湿式混合法により複合粉末とした。この複合粉末10gを有機液体媒質(6重量%エチルセ

600℃で12分間焼結させた。冷却後焼結膜を素焼板から剥がしたところ孔径約0.5μmの多孔質体を得られた。機械的強度は9kg/mm<sup>2</sup>であった。また気孔率は20%であった。

このようにして得られた金属多孔質体は、特にフィルターとして有用であり、特に、Arガス中のO<sub>2</sub>量を10ppb以下にまで低減できた。

#### 実施例4

平均粒径5μmの球状整粒のNi粉末9.5gと平均粒径0.02μmのNi超微粉0.5gとを実施例1と同様にアセトンによる湿式混合法により複合粉末とした。この複合粉末10gを有機液体媒質(6重量%エチルセロース-テルピネオール)1.4gに分散させペースト化した。

得られたペーストを実施例1と同様に素焼盤上に塗布し、乾燥させた後、窒素雰囲気中において700℃で12分間焼結させた。冷却後、焼結膜を素焼板から剥がしたところ孔径の約2μm多孔質体を得られた。機械的強度は12kg/mm<sup>2</sup>であった。また気孔率は20%であった。

ルロース-テルピネオール)1.4g中に分散させペースト化した。

このようにして得たペーストを実施例1と同様に素焼盤上に塗布し、乾燥させた後、窒素雰囲気中において600℃で12分間焼結させた。冷却後焼結膜を素焼板から剥がしたところ孔径約1μmの多孔質体を得られた。機械的強度は8kg/mm<sup>2</sup>であった。また気孔率は20%であった。

このようにして得られた金属多孔質体は、特にフィルターとして有用であり、特に、Arガス中のO<sub>2</sub>量を10ppb以下にまで低減できた。

#### 実施例3

平均粒径3μmの球状整粒のCu粉末9gと平均粒径0.05μmのCu超微粉1gとを実施例1と同様にアセトンによる湿式混合法により複合粉末とした。この複合粉末10gを有機液体媒質(6重量%エチルセロース-テルピネオール)1.4g中に分散させペースト化した。

得られたペーストを実施例1と同様に素焼盤上に塗布し、乾燥させた後、窒素雰囲気中において

このようにして得られた金属多孔質体は、特に触媒として有用であり、特に水素と一酸化炭素とから炭化水素を合成する反応(フィッシャートロピッシュ合成反応  $H_2 + CO \rightarrow C_xH_y$ )において約570℃でCO転化率が95%に達した。

#### 実施例5

平均粒径5μmの球状整粒のNi粉末9gと平均粒径0.02μmのNi超微粉1gとを実施例1と同様にアセトンによる湿式混合法により複合粉末とした。この複合粉末10gを有機液体媒質(6重量%エチルセロース-テルピネオール)1.4g中に分散させペースト化した。得られたペーストを実施例1と同様に素焼盤上に塗布し、乾燥させた後、窒素雰囲気中において700℃で12分間焼結させた。冷却後焼結膜を素焼板から剥がしたところ孔径約1μmの多孔質体を得られた。

このようにして得られた金属多孔質体は、特に触媒として有用であり、フィッシャートロピッシュ合成反応において、約590℃でCO転化率95%に達した。

## 実施例6

実施例5と同様に、平均粒径 $5\mu$ の球状整粒のNi粉末9gと平均粒径 $0.02\mu$ のNi超微粉1gとを実施例1と同様にアセトンによる湿式混合法により複合粉末とした。この複合粉末10gを有機液体媒質(6重量%エチルセルロース-テールビネオール)1.4g中に分散させペースト化した。該ペーストを内径20mmのステンレス製パイプの内面に塗布し、乾燥させた後、窒素雰囲気中において700℃で12分間焼結させたところ、パイプの内面に孔径約 $1\mu$ のNi多孔質層が形成された。このNi多孔質層はパイプと金属結合をし、強固に接着していた。

このようにして得られた金属多孔質体は、特に触媒として有用であり、約700℃で自動車の排気ガス中のNOxガスを除去した。

なお、同様の操作によって触媒および触媒担体を製造したが、いずれについても満足する結果が得られた。

(発明の効果)

以上詳述したように本発明により、高品位の金

属多孔質体が容易に作製可能である。この高品位の金属多孔質体はフィルター、触媒、触媒担体等に応用でき、その工業的価値は大である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例の結果を示すグラフである。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広瀬章一(外1名)

第1図

